

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-57838

(43)公開日 平成10年(1998)3月3日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| B 0 3 C 3/43 | | | B 0 3 C 3/43 | |
| B 0 1 D 53/86 | | | B 0 1 J 35/02 | J |
| B 0 1 J 35/02 | | | B 0 3 C 3/38 | |
| B 0 3 C 3/38 | | | B 0 1 D 53/36 | J |

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平8-231290

(22)出願日 平成8年(1996)8月14日

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 藤井 敏昭

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 坂本 和彦

埼玉県浦和市南元宿2-4-1

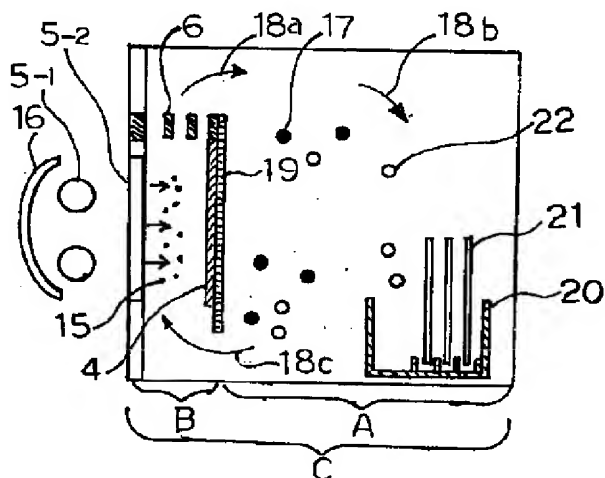
(74)代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54)【発明の名称】 気体の清浄方法及び装置

(57)【要約】

【課題】 光電子放出材を用いた微粒子の除去において、共存するガス状汚染物質も同時に除去できる気体の清浄方法及装置を提供する。

【解決手段】 電場下で、光電子放出材5-2に紫外線5-1及び／又は放射線を照射することにより光電子15を放出せしめ、該光電子により空間中に含まれている微粒子17を荷電して捕集6する気体の清浄方法において、前記電場設定用の電極材4が、光触媒を含有し、気体中のガス状汚染物質を同時に除去することとしたものであり、前記電極材は、光触媒の半導体材料であるTiO₂、ZnO等を母材上に付加することによる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電場下で、光電子放出材に紫外線及び／又は放射線を照射することにより光電子を放出せしめ、該光電子により空間中に含まれている微粒子を荷電して捕集する気体の清浄方法において、前記電場設定用の電極材が、光触媒を含有し、気体中のガス状汚染物質を同時に除去することを特徴とする気体の清浄方法。

【請求項2】 紫外線及び／又は放射線源と、光電子放出材と、電場設定用電極材及び荷電微粒子捕集材とを有する微粒子の荷電・捕集装置を備えてなる気体の清浄装置において、前記電場設定用の電極材が光触媒を含有することを特徴とする気体の清浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、気体の清浄方法及び装置に係り、特に、気体中に存在する微粒子と有害ガス（ガス状汚染物質）を同時に除去できる気体の清浄方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の技術を、半導体製造工場におけるクリーンルームの空気清浄を例にとり、以下説明する。クリーンルームにおいては、外気より微粒子（粒子状物質）、ガス状汚染物質（有害ガス）として SO_x 、 NO_x 、 HF のような酸性ガス、 NH_3 のようなアルカリ性ガス、炭化水素などの有機性ガスが導入される。この内、特に、微粒子や、自動車の排気ガス、民生品として広く使用されている高分子樹脂製品からの脱ガスなどに起因する空気中のメタン以外の極低濃度の炭化水素（ H_2C ）などのガス状物質が汚染物質として問題となる。特に、 H_2C はガス状汚染物質として通常の空気（室内空気及び外気）中の極低濃度のものが汚染をもたらすので、除去する必要がある。

【0003】また、最近ではクリーンルームの構成材の高分子樹脂類からの脱ガスが H_2C 発生源として問題となっている。すなわち、 H_2C の起因として通常のクリーンルームでは、外気から導入された H_2C （クリーンルームでのフィルタでは、 H_2C は除去できないので、外気中の H_2C は導入されてしまう）に、前記のクリーンルーム内で発生した H_2C が加わるので、外気に比べてクリーンルーム中の H_2C は高濃度となり、ウェハ基板や基材を汚染する。 H_2C は、クリーンルームにおける作業で生じる各種の溶剤（アルコール、ケトン類など）も濃度が高くなると汚染物質として問題となる。すなわち、上述の汚染物質（微粒子及び H_2C ）がウェハ、半製品、製品の基板表面へ付着すれば、① 微粒子では基板表面回路（パターン）の断線や短絡を引き起こし欠陥を生じさせる。一方、② H_2C は基板とレジストとの親和性（なじみ）に影響を与える。そして、親和性が悪くなるとレジストの膜厚に悪影響を与えたり、基板とレジストとの密着性に悪影響を与える。

【0004】このような原因により、これらの汚染物質は、半導体製品の生産性（歩留り）を低下させる。特に、ガス状汚染物質としての H_2C は上述の発生起因により、また最近では省エネの観点でクリーンルーム空気の循環を多くして用いるので、クリーンルーム中の H_2C 濃度は濃縮され、外気に比べかなりの高濃度となっており、基材や基板に付着し、該表面を汚染する。この汚染の程度は、基材や基板表面の接触角で表わすことができ、汚染が激しいと接触角が大きい。接触角が大きい基材や基板は、その表面に成膜しても膜の付着強度が弱く（なじみが悪い）、歩留りの低下をまねく。ここで、接触角とは水によるぬれの接触角のことであり、基板表面の汚染の程度を示すものである。すなわち、基板表面に疎水性（油性）の汚染物質が付着すると、その表面は水をはじき返してぬれにくくなる。すると基板表面と水滴との接触角は大きくなる。従って接触角が大きいと汚染度が高く、逆に接触角が小さいと汚染度が低い。

【0005】従来のクリーンルームの空気を浄化する方法あるいはそのための装置には、大別して、（１）機械的ろ過方法（ HEPA フィルターなど）、（２）静電的に微粒子の捕集を行う、高電圧による荷電あるいは導電性フィルターによるろ過方式（ HESA フィルターなど）、がある。これらの方法は、いずれも微粒子の除去を目的としており、メタン以外の炭化水素（ H_2C ）のような、接触角を増大させるガス状の汚染物質の除去に対しては効果がない。一方、ガス状の汚染物質である H_2C の除去法としては、燃焼分解法、 O_3 分解法などが知られている。しかし、これらの方法は、クリーンルームへの導入空気中に含有する極低濃度の H_2C の除去には効果がない。

【0006】これらに対して、本発明者らは、光電子放出材から光電子を発生させて、微粒子（粒子状物質）を除去する空間の清浄化について、下記の提案をしている。例えば、（１）空間清浄化に関する特許では、特公平3-5859号、特公平6-74908号、特公平6-74909号、特公平6-74710号、特公平8-211号、特開平5-68910号、特開平6-29373号公報。

（２）研究論文では、（a）Proceedings of the 8th. World Clean Air Congress. 1989. Vol. 3. Hagu e, p735~740（1989）、（b）エアロゾル研究、第7巻、第3号、p245~247（1992）、（c）エアロゾル研究、第8巻、第3号、p239~248（1993）、（d）同第8巻、第4号、p315~324（1993）。これらの方法及び装置では、光電子放出のための電場形成用の電極材として、通常の荷電装置における電極材、例えば、タングステン、 Cu-Zn （網状、板状）のような金属物質を用いている。

【0007】これらの方法及び装置は、粒子状物質の除

去には有効であるが、用途によっては、更なる高機能化が必要であった。すなわち、近年の先端産業の発展において、半導体製品の高精密化、高品質化に伴ない、従来問題とならなかったガス状汚染物質、特にH₂Cがウェハへのガス状汚染物質として問題となってきた。言い換えると、H₂Cの付着により歩留りの低下をもたらす（（a）「空気清浄」第33巻、第1号、p16～21、（1995）、（b）第13回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会、p219～223（1995））。すなわち、ウェハを取扱う製造工程では、微粒子除去に加えて、ガス状汚染物質も同時に除去する必要がでてきた。また、今後の先端産業の発展においては、微粒子に共存するH₂Cのみならず、NH₃など他のガス状汚染物質も厳しく管理、制御する必要があると考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事実及び今後の発展に鑑み、光電子放出材を用いた微粒子の除去において、共存するガス状汚染物質も同時に除去できる気体の清浄方法及びその装置を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、電場下で、光電子放出材に紫外線及び／又は放射線を照射することにより光電子を放出せしめ、該光電子により空間中に含まれている微粒子を荷電して捕集する気体の清浄方法において、前記電場設定用の電極材が、光触媒を含有し、気体中のガス状汚染物質を同時に除去することとしたものである。また、本発明では、紫外線及び／又は放射線源と、光電子放出材と、電場設定用電極材及び荷電微粒子捕集材とを有する微粒子の荷電・捕集装置を備えてなる気体の清浄装置において、前記電場設定用の電極材が光触媒を含有することとしたものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明を半導体製造工場におけるクリーンルームを例に説明する。本発明は、次の5つの知見に基づいて発明されたものである。即ち、（1）通常の空気（外気）中には、ガス状汚染物質として、NO_x、SO_x、HC1のような酸性ガス、アンモニア、アミンのようなアルカリ性ガス及び炭化水素及びその誘導体（H₂C）と呼ばれるような有機性ガスが存在し、クリーンルームにおけるフィルタでは、これらの有害ガスの捕集はできないので、これらの有害ガスはクリーンルームに導入されてしまう。この内、通常の空気中濃度レベルではウェハなどの基板表面に付着し接触角の増加への関与は非メタンH₂Cが大きい（空気清浄、第33巻、第1号、p16～21、1995）。

（2）H₂Cは、紫外線照射された光触媒により分解、除去される。

【0011】（3）少なくとも、1部が有機物（高分子樹脂）で構成されるクリーンルーム環境では、該有機物から極微量の有機性ガス（H₂C）が発生し、クリーンルーム空間中の収容物（ウェハやガラス基板などの原料、半製品）を汚染する。すなわち、クリーンルーム空間では、少なくともその一部に有機物（例、プラスチック容器、パッキン材、シール材、接着材、壁面の材料等）を使用しており、該有機物から極微量の有機性ガスが発生する。例えば、シール材からはシロキサン、収納容器の材料であるプラスチック材からはフタル酸エステルなどが発生し、これらの有機性ガスは、発生濃度は極く低濃度であるが、クリーンルームは閉鎖系であり、閉じ込められ、さらに、最近クリーンルームは省エネの点で空気の循環使用の比率が高いので、該濃度は徐々に高くなり、クリーンルーム内の収容物の上に付着し悪い影響を与えてしまう。

【0012】例えば、収納物のウェハ表面上の接触角が増加すると、該基板上に成膜してもその付着力は弱い。このように、クリーンルーム中のH₂Cは外気からの導入H₂Cにクリーンルーム内部からの発生ガスが加わるので、多成分、かつ高濃度となっており、最近ではクリーンルームはH₂Cに関しては、ダーティルームと言われており、効果的なH₂C処理法が必要になっている。

（4）本発明の対象分野である先端産業では、従来粒子除去のみで十分であったものが、製品の品質化、高精密化により、今後、ガス状汚染物質、特にH₂Cの影響を受けるようになる。

【0013】（5）電場下で光電子放出材に紫外線及び／又は放射線照射して光電子放出を行うにおいて、該電場設定用電極（正極）に、光触媒を用いると光触媒によるガス状汚染物質の分解作用が促進され、効果的に該ガス状汚染物質が分解される。そこで、本発明では、本発明者らが先に提案した光電子を用いる微粒子（粒子状物質）除去における光電子放出のため電極材の少なくとも一部に、光触媒（正極の材料）を用い、これにより電場を形成して微粒子の除去を行うと同時に、共存するガス状汚染物質、特に有機性ガス（H₂C）を分解除去（ウェハなどの製品に影響を与えない無害な形態、あるいはウェハに付着しても接触角に影響を与えない安定な形に変換）するものである。

【0014】次に、本発明の夫々の構成を詳細に説明する。光電子放出材は、紫外線又は放射線の照射により光電子を放出するものであれば何れでも良く、光電的な仕事関数が小さなもの程好ましい、効果や経済性の面から、Ba, Sr, Ca, Y, Gd, La, Ce, Nd, Th, Pr, Be, Zr, Fe, Ni, Zn, Cu, Ag, Pt, Cd, Pb, Al, C, Mg, Au, In, Bi, Nb, Si, Ti, Ta, U, B, Eu, Sn, P, Wのいずれか又はこれらの化合物又は合金又は混合物が好ましく、これらは単独で又は二種以上を複合して

用いられる。複合材としては、アマルガムの如く物理的な複合材も用いる。例えば、化合物としては酸化物、ほう化物、炭化物があり、酸化物にはBaO, SrO, CaO, Y₂O₅, Gd₂O₃, Nd₂O₃, ThO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, ZnO, CuO, Ag₂O, La₂O₃, PtO, PbO, Al₂O₃, MgO, In₂O₃, BiO, NbO, BeOなどがあり、またほう化物には、YB₆, GdB₆, LaB₅, NdB₆, CeB₆, EuB₆, PrB₆, ZrB₂などがあり、さらに炭化物としてはUC, ZrC, TaC, TiC, NbC, WCなどがある。

【0015】また、合金としては黄銅、青銅、リン青銅、AgとMgとの合金(Mgが2～20wt%)、CuとBeとの合金(Beが1～10wt%)及びBaとAlとの合金を用いることができ、上記AgとMgとの合金、CuとBeとの合金及びBaとAlとの合金が好ましい。酸化物は金属表面のみを空气中で加熱したり、或いは薬品で酸化することによっても得ることができる。さらに他の方法としては使用前に加熱し、表面に酸化層を形成して長期にわたって安定な酸化層を得ることもできる。この例としてはMgとAgとの合金を水蒸気中で300～400℃の温度の条件下でその表面に酸化膜を形成させることができ、この酸化薄膜は長期間にわたって安定なものである。これらの物質は、バルク状(固体状、板状)で、また適宜の母材(支持体)へ付加して使用できる(特開平3-108698号公報)。例えば、紫外線透過性物質の表面又は該表面近傍に付加する(特公平7-93098号公報)。

【0016】付加の方法は、紫外線又は放射線の照射により光電子が放出されれば何れでも良い。例えば、ガラス板上へコーティングして使用する方法、他の例として板状物質表面近傍へ埋込んで使用する方法や板状物質上に付加し更にその上に別の材料をコーティングして使用する方法、紫外線透過性物質と光電子を放出する物質を混合して用いる方法等がある。また、付加は、薄膜状に付加する方法、網状、線状、粒状、島状、帯状に付加する方法等適宜用いることができる。光電子を放出する材料の付加の方法は、適宜の材料の表面に周知の方法でコーティング、あるいは付着させて作ることができる。例えば、イオンプレーティング法、スパッタリング法、蒸着法、CVD法、メッキによる方法、塗布による方法、スタンプ印刷による方法、スクリーン印刷による方法を適宜用いることができる。

【0017】薄膜の厚さは、紫外線又は放射線照射により光電子が放出される厚さであれば良く、5Å～5,000Å、通常20Å～500Åが一般的である。母材の使用形状は、板状、プリーツ状、円筒状、棒状、線状、網状等、があり表面の形状を適宜凹凸状とし使用することができる。また、凸部の先端を先鋭状あるいは球面状とすることも出来る(特公平6-74908号公報)。

母材への薄膜の付加は、本発明者が既に提案したように、1種類又は2種類以上の材料を1層又は多層重ねて用いることができる。すなわち、薄膜を適宜複数(複合)で使用し、2重構造あるいはそれ以上の多重構造とすることができる(特開平4-152296号公報)。これらの最適な形状や紫外線又は放射線の照射により光電子を放出する材料の種類や付加法、薄膜厚は、装置の種類、規模、形状、光電子放出材の種類、母材の種類、後述電場の強さ、かけ方、効果、経済性等で適宜予備試験を行い決めることができる。

【0018】前記光電子放出材を母材に付加して使用する場合の母材は、前記した紫外線透過性物質の他にセラミック、粘土、周知の金属材がある。また、後述の光源の表面に上記光電子放出材を被覆(光源と光電子放出材を一体化)して行うこともできる(特開平4-243540号公報)。光電子放出材への紫外線又は放射線照射による光電子の発生は、光電子放出材(負極)と、後述の少なくとも一部が光触媒からなる電極(正極)間に電場(電界)を形成して行くと、光電子放出材からの光電子発生が効果的に起こる。電場の形成方法(構造)としては、荷電部の形状、構造、適用分野、装置の種類或いは期待する効果(精度)等によって適宜選択することが出来る。電場の強さは、光電子放出材や母材への付加の種類等で適宜決めることが出来、このことについては本発明者の別の発明がある。電場の強さは、一般に0.1V/cm～2kV/cmである。

【0019】本発明では、このような電場の形成により、電極材の光触媒が後記するように光触媒作用を加速するので、実用上効果的な形態にできることである。本発明の光触媒の電場の効果の詳細は、不明であるが、電場の設定における正極にすることにより、光触媒中の電位勾配が増大し、フォトキャリアの再結合が抑制されるためと推定される。次に、光電子放出のための電場形成用電極材としての光触媒について説明する。光触媒は、前記光電子放出材との間の電場の形成用電極材の少なくとも一部に含有でき、紫外線又は放射線の照射により、気体中の微粒子に共存するガス状汚染物質(有害ガス)を分解・除去するものであれば何れでも良い。

【0020】通常、半導体材料が効果的であり、容易に入手出来、加工性も良いことから好ましい。効果や経済性の面から、Se, Ge, Si, Ti, Zn, Cu, Al, Sn, Ga, In, P, As, Sb, C, Cd, S, Te, Ni, Fe, Co, Ag, Mo, Sr, W, Cr, Ba, Pbのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は酸化物が好ましく、これらは単独で、また2種類以上を複合して用いる。例えば、元素としてはSi, Ge, Se、化合物としてはAlP, AlAs, GaP, AlSb, GaAs, InP, GaSb, InAs, InSb, CdS, CdSe, ZnS, MoS₂, WTe₂, Cr₂Te₃, MoTe, Cu₂S, W

S_2 、酸化物としては TiO_2 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 、 MoO_3 、 InO_3 、 Ag_2O 、 PbO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO などがある。

【0021】光触媒の固定化は、適宜の材料（母材）に蒸着法、スパッタリング法、焼結法、ゾルゲル法、塗布による方法、焼付け塗装による方法など、周知の付加方法を適宜用いることができる。付加の形状は、薄膜状、線状、網状、带状、くし状、島状などを後述母材などにより適宜に選択し、用いることができる。上記 Ti や Zn は、例えば板状 Ti を酸化することにより、光触媒とすることができるので、装置の種類によっては好適に使用できる。光触媒の固定化の例として、光触媒を母材として、周知の導電性材料、例えば SUS 、 $Cu-Zn$ 、 Al 、又はセラミック、フッ素樹脂、ガラスあるいはガラス状物質の表面へコーティングしたり、光触媒を板状、線状、網状、膜あるいは繊維状などの適宜の材料にコーティングしたり、あるいは包み、又は挟み込んで固定して用いてもよい。例として、ゾルゲル法によるガラス板への二酸化チタンのコーティングがある。光触媒は、粉体状のままでも用いることが出来るが、焼結、蒸着、スパッタリングなどの周知の方法で適宜の形状にして用いることができる。

【0022】また、光触媒作用の向上のために、上記光触媒に Pt 、 Ag 、 Pd 、 RuO_2 、 Co_3O_4 の様な物質を加えて使用することも出来る。該物質の添加は、光触媒作用が促進されるので好ましい。これらは、一種類又は複数組合せて用いることができる。通常、添加量は、光触媒に対して、0.01～10重量％であり、適宜添加物質の種類や要求性能などにより、予備試験を行い適正濃度を選択することができる。添加の方法は、含浸法、光還元法、スパッタ蒸着法、混練法など周知手段を適宜用いることができる。光触媒は、導電性の材料の少なくとも一部に付加、あるいは導電性の材料と一体化することで、前記電場の形成が効果的となる。次に例を挙げると、 SUS 材へ網状あるいは島状に光触媒を付加（ SUS が正極）するか、セラミックへ膜状に光触媒を付加し、目のあらい網状の SUS 材で挟み込む（ SUS が正極）ことによる。

【0023】次に、紫外線又は放射線の照射について述べれば、その照射源は照射により、上記光電子放出材からの光電子の放出と、光触媒の光触媒作用を発揮するのであれば何れでも良い。紫外線源は、通常、水銀灯、水素放電管、キセノン放電管、ライマン放電管などを適宜使用出来る。光源の例としては、殺菌ランプ、ブラックライト、蛍光ケミカルランプ、UV-B紫外線ランプ、キセノンランプがある。放射線としては、 α 線、 β 線、 γ 線などが用いられ、照射手段としてコバルト60、セシウム137、ストロンチウム90などの放射性同位元素、又は原子炉内で生成する放射性廃棄物及びこ

れに適当な処理加工した放射性物質を線源として用いることができる。

【0024】荷電微粒子の捕集材（集じん材）は、荷電微粒子を確実に捕集するものであればいずれでも使用できる。通常の荷電装置における集じん板、集じん電極等各種電極材や静電フィルター方式が一般的であるが、スチールウール電極、タングステンウール電極のようなウール状構造のものも有効である。エレクトレット材も好適に使用できる。光電子放出材、光触媒、照射源、荷電微粒子の捕集材の種類や形状の選択や、使用条件、電場の条件は、適用装置の規模、形状、構造、要求性能、経済性などにより、適宜予備試験を行い、決めることができる。

【0025】次に、クリーンルームにおけるガス状汚染物質の内、ウェハなどの基板に付着し、接触角の増加をもたらす（関与が大きい） H_2C の本発明による分解・除去作用について説明する。接触角を増加させる有機性ガスは、ウェハやウェハ上の薄膜の種類、性状によって異なるが、本発明者らの研究によると次のように考えられる。すなわち、通常クリーンルーム環境における基板や基材表面の接触角を増加させる有機性ガス（ H_2C ）で共通して言えることは、高分子量の H_2C が主であり、その構造として $-CO$ 、 $-COO$ 結合（親水性を有する）を持つことである。この H_2C は親水部（ $-CO$ 、 $-COO$ 結合部）を有する疎水性物質（ H_2C の基本構造の $-C-C-$ の部分）と考えることができる。具体例で説明すると、通常のクリーンルームにおける基板（製品、半製品、原材料）表面の接触角を増加させる有機性ガスは、 $C_{16} \sim C_{20}$ の高分子量 H_2C 、例えばフタル酸エステル、高級脂肪酸フェノール誘導体であり、これらの成分に共通することは化学的構造として、 $-CO$ 、 $-COO$ 結合（親水性を有する）を持つことである。

【0026】これらの汚染有機性ガスの起因は、高分子製品の可塑剤、離型剤、酸化防止剤などであり、高分子製品の存在する個所が発生源である（「空気清浄」第3巻、第1号、p16～21、1995）。光触媒によるこれらの有機性ガスの処理メカニズムの詳細は不明であるが、次のように推定できる。すなわち、これらの有機性ガスは $-CO$ 、 $-COO$ 結合の部分がウェハやガラス表面の OH 基と水素結合し、その上部は疎水面となり、結果としてウェハやガラス表面は疎水性になり、接触角が大きくなり、その表面に成膜すると膜の付着力は弱い。本発明では、電極材の少なくとも一部に光触媒を用いるので、正極により光触媒作用が加速された光触媒に上記有機性ガスが接触し、その活性部である $-CO$ 、 $-COO$ 結合部が、光触媒表面に吸着し、光触媒作用を受け安定な形態に変換（酸化・分解）される。その結果として、有機性ガスは安定な形態となり、ウェハやガラス基板上は付着しないか、又は付着しても疎水性を示さ

ないと考えられる。

【0027】本発明は、通常のクリーンルームにおける空気中をはじめ各種気体中例えば N_2 、Ar中でも同様に使用できる。また、H₂C以外のガス状有害成分、例えば、 NO_x 、 NH_3 、S又はNを含有する臭気性成分（例、アミン、メルカプタン、サルファイド、脂肪酸）が、不純物として（共有物として）含まれる場合も、該ガス状汚染物質の除去において、本発明を同様に実施できることは言うまでもない。本発明を適用し得る空間とは、上述の大気圧下の他に、加圧下、減圧下、真空下を指し、同様に実施できる。通常のクリーンルームでは、ガス状汚染物質として、H₂Cが外気濃度レベルでも基板の接触角を増加させ、汚染物として、特に関与が大きいため、本発明では、主にH₂Cの処理について説明した。すなわち、H₂C除去を指標として基材や基板と接触する気体を処理すれば良い。例えば、クリーンルームにおいて酸やアルカリ性物質が高濃度で存在する場合、例えば酸やアルカリ性物質を用いる洗浄工程における発生 NO_x や NH_3 がクリーンルームに流出している場合、該ガス状の汚染物質の濃度によっては、上述の接触角増加に関与する。この場合は、該ガス状の汚染物も本発明の光触媒による作用により処理される。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

図1は、本発明の方法を半導体製造工場におけるエアナイフ用の供給空気の浄化に適用した例である。図1において、1はクラス10000のクリーンルームであり、空気2が、粗フィルタ3、光触媒からなる光電子放出、及びガス状汚染物質除去のための電場形成用電極材4、光電子放出材と紫外線ランプが一体化された、すなわち紫外線ランプの表面に光電子放出材を被覆した紫外線ランプ5（特開平4-243540号）、及び荷電微粒子捕集材6よりなる汚染除去装置（微粒子とガスの同時除去装置）7によって、クリーンルーム1内で処理される。空気2は、該装置7を通過した後は、除塵されてかつ、ガス状汚染物質（本例ではH₂C）が分解された清浄な空気8となっていて、ウェハ（基板）を洗浄するためのエアナイフ装置9へ供給される。

【0029】以下、本例を詳細に説明する。クリーンルーム1内に入る前の外気10は、まず粗フィルタ11と空気調和器12で処理される。次いで空気はクリーンルーム1に入る際にHEPAフィルタ13によって除塵されて、極低濃度のH₂Cが共存するクラス10000の濃度の空気14となる。すなわち、主に自動車や民生品としてのプラスチックなどの有機高分子樹脂から発生する極低濃度のH₂Cは粗フィルタ11、空気調和器12、及びHEPAフィルタ13では除去されないため、クリーンルーム1内に導入されてしまう。また、クリーン

ルーム1では、その構成部材の一部や作業の器具や装置にプラスチックなどの有機物が使用されており、それらの材料から微量の有機性ガスの発生がある。また、クリーンルーム1内の空気は、省エネの点で一部が循環使用されているので（図示せず）、クリーンルーム1内の空気2中のH₂C濃度は、非メタンH₂C濃度として0.8~1.2ppmとなっている（外気10よりも高い濃度となっている）。空気2は、先ず粗フィルタ3により除塵される。

【0030】次いで、微粒子（粒子状物質）及びH₂Cを含む空気は、電場形成のための電極材（光触媒）4、光電子放出材が一体化された紫外線ランプ5、荷電微粒子捕集材により構成される汚染除去装置（微粒子とガス状汚染物質の同時除去装置）7にて微粒子がクラス10以下（クラス：1ft³中の0.1μm以上の微粒子の個数）、H₂Cが非メタンH₂Cを指標として0.2ppm、好ましくは0.1ppm以下にまで分解される。ここでの電極材4は、光電子放出用の電場形成のため、及び微粒子に共存するH₂C除去のためである。電極材（正極）としての光触媒は電場の作用でH₂C分解が効果的となる。すなわち、粗フィルタ3で除去されない微粒子は、光電子放出材（負極）5と電極（正極）4間に電場を形成することにより、光電子放出材5から効果的に放出される光電子15により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は、後方の荷電微粒子捕集材6で捕集・除去される。一方、上記微粒子を含む空気中に共存するH₂Cは紫外線照射と電場形成により活性化された光触媒4に接触し、分解・除去される。ここで、H₂C以外に共存するガス状汚染物質、例えば、 NH_3 、 NO_x も同様に処理される。

【0031】ここでの紫外線ランプは殺菌ランプ、光電子放出材はAuで7nmを殺菌ランプ表面に被覆したものである。また、電極材4はCu-Zn板にTiO₂をゾルーゲル法で被覆したものである。光電子放出材（負極）5と、電極（正極）4間の電場電圧は20V/cmである。これにより、ウェハに付着すると汚染をもたらす微粒子、接触角増加に関与する分子量の大きいH₂C及び活性なH₂CはH₂Cの種類によって接触角が増加しない分子量の小さいH₂Cもしくは二酸化炭素や水に分解される。このようにして、微粒子が除去された、かつ接触角の増加をもたらさない超清浄な空気8が得られ、エアナイフ装置9へ供給される。

【0032】実施例2

実施例1における非メタンH₂C濃度が0.8~1.2ppmのクラス10000のクリーンルームの半導体工場におけるウェハ保管庫（ウェハ収納ストック）の空気清浄を、図2に示した本発明の基本構成図を用いて説明する。ウェハ保管庫Cの空気清浄として、先ず微粒子除去を説明する。微粒子除去は、ウェハ保管庫Cの片側に設置された紫外線ランプ5-1、紫外線の反射面16、光

電子放出材5₂、電場設置のための電極4及び荷電微粒子の捕集材6（汚染除去装置、B）にて実施される。

【0033】すなわち、ウェハ保管庫C中の微粒子（粒子状物質）17は、紫外線ランプ（殺菌ランプ）からの紫外線が照射された光電子放出材5₂から放出される光電子15により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材6に捕集され（汚染除去装置、B）、ウェハの存在する被処理空間部（清浄化空間部、A）は高清浄化される。18a、18b、18cは、保管庫内の空気の流れを示す。すなわち、汚染除去部（B）に移動した空気は、紫外線ランプの照射により加温されるため、上昇気流が生じ保管庫C内を矢印、18a、18b、18cの様に動く。この空気の動きにより、保管庫内の微粒子17は、汚染除去装置（B）に効果的に移動するため、保管庫C内は迅速に清浄化される。

【0034】ここで、遮光材19は被処理空間部Aと汚染除去部Bの間に設置されており、紫外線ランプ5₁からの紫外線がウェハキャリヤ20中のウェハ21に直接照射されるのを防いでいる。ここでの光電子放出材5₁は、ガラス材表面にAuを薄膜状に付加したものであり、このような構成の光電子放出材については、本発明者の別の発明がある（特公平7-93098号公報）。このようにして、ウェハ保管庫C中の微粒子（粒子状物質）17は捕集・除去される。上記において、光電子放出材5₂への紫外線の照射は、曲面状の反射面16を用い、紫外線ランプ5₁から紫外線を板状の光電子放出材5₂に効率よく照射している。

【0035】電場形成用電極4は、その一部が光触媒からなり、該電極4は、光電子放出材5₂からの光電子放出を電場形成により効果的に行うため、及び後述微粒子に共存するH₂C除去を効果的に行うためのものである。すなわち、光電子放出材（負極）5₂と電極（正極）4の間は、電場を形成しており、この場所は微粒子除去においては、微粒子の荷電部（光電子を効果的に発生させ、微粒子を荷電させる場所）、そしてH₂C除去においてはH₂C除去部である。ここでの微粒子の荷電は、電場において光電子放出材5₂に紫外線照射することにより発生する光電子15により効率よく実施される。ここでの電場の電圧は、50V/cmである。微粒子の荷電部で荷電された荷電微粒子の捕集は、後方の電極板6により捕集・除去される。

【0036】次に、ウェハ保管庫C中の上記微粒子を含む空気に共存するガス状汚染物質としてのH₂C22の除去について説明する。H₂C除去は、紫外線ランプ（殺菌ランプ）5₁の照射を受けた光触媒（TiO₂をCu-Znの母材に被覆したもの）4にて実施される。ウェハ保管庫Cには、保管庫Cの開閉により保管庫Cが設置されたクラス10000のクリーンルーム内空気が入る。この空気には、H₂Cが非メタン炭化水素として

0.8~1.2ppm含有する。該H₂Cを含む空気は、空気の流れ18a、18b、18cにより、汚染除去装置Bに効果的に移動するため、紫外線照射と電場形成により活性化された光触媒4に効果的に接触し、分子量の大きいH₂C及び活性なH₂Cが効果的にH₂Cの種類によって活性が低い分子量の小さいH₂C、もしくは二酸化炭素や水に分解される。H₂Cは、非メタンH₂Cを指標として、0.1ppm以下となるまで分解される。

【0037】以上のようにして、微粒子除去（除塵）とH₂Cの分解により、清浄化空間部Aは清浄化され、保管庫内は微粒子がクラス1以下まで除去され、またガス状汚染物質が除去された超清浄空気となる。これにより、該超清浄空気をウェハ表面に暴露しておくことにより、ウェハ表面の汚染は防止される。この結果、ウェハ上の接触角の増加が防止される。図2において、図1と同じ記号は、同じ意味を示す。

【0038】実施例3

実施例2における半導体工場のウェハ保管庫の別のタイプ（構成）のものを図3、4を用いて説明する。ウェハ保管庫Cにおける空気清浄は、紫外線源としての紫外線ランプ5₁を、光電子放出材5₂及び一部が光触媒でなる光電子放出のための電場形成用電極4で囲み一体化したユニットBにて行われる。図3は、ウェハ保管庫Cの断面図であり、ウェハ保管庫C中の空気清浄は、保管庫の空間にユニット化した汚染除去装置（Bの部分）を設置することで実施される。前記Bの汚染除去装置は、図4にその基本構成図として示すように、紫外線ランプ5₁、該ランプを囲む形状（円筒状）のガラス母材上にAuを被覆した光電子放出材5₂、該光電子放出材5₂を囲む形状（円筒状）の光触媒からなる電場形成用電極4、その後方に設置された荷電微粒子の捕集材6より成る。

【0039】まず、ウェハ保管庫C中の微粒子（粒子状物質）17の除去について説明する。ウェハ保管庫中の微粒子（微粒子状物質）17は図4に示した紫外線ランプ5₁からの紫外線が照射された光電子放出材5₂から放出される光電子15により荷電され、荷電微粒子となり、該荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材6に捕集され、ウェハの存在する清浄化空間部（A）は高清浄化される。ここでの光電子放出材5₂は、ガラス材表面5nm Auを薄膜状に付加したものである。このようにして、ウェハ保管庫中の微粒子（粒子状物質）は捕集・除去され、ウェハ保管庫内は超清浄化される。電極4は、光触媒（TiO₂を、SUS母材に被覆したもの）でなり、光電子放出材（負極）5₁と該電極（正極）4の間に電場を形成している（光電子放出部）。ここでの電場電圧は、50V/cmである。この電場形成により、光電子放出材5₂からの光電子15の放出及び後述H₂Cの除去が効果的に起こる。微粒子除去においては、該電

場形成により光電子が効率良く放出されるので、微粒子の荷電が効果的に行われ、荷電微粒子は荷電微粒子の捕集材6にて捕集される。

【0040】次に、ウェハ保管庫C内の上記微粒子を含む空気に共存するガス状汚染物質としてのH₂C₂の除去について説明する。H₂C₂の除去は、紫外線ランプ（殺菌ランプ）5₋₁の照射を受けた光触媒4にて実施される。実施例2で述べたごとくH₂C₂は、保管庫内の空気流れ18a、18b、18cにより、汚染除去装置Bに効果的に移動するため紫外線照射と電場形成により活性化された光触媒4に効果的に接触し、分子量の小さいH₂C、もしくは二酸化炭素や水に分解される。保管庫においてH₂Cは、非メタンH₂Cを指標として、0.1ppm以下となるまで分解される。以上のようにして、微粒子除去（除塵）とH₂Cの分解により、清浄化空間部Aは清浄化され保管庫内は微粒子はクラス1以下まで除去され、またガス状汚染物質が除去された超清浄空気となる。これにより、該超清浄空気をウェハ表面に暴露しておくことにより、ウェハ表面の汚染は防止される。この結果、ウェハ上の接触角の増加が防止される。図3、4において、図1、図2と同じ記号は、同じ意味を示す。

【0041】実施例4

実施例3の図4の別の構造のものを図5に示す。図5は、網状の光電子放出材5₋₂、網状の光触媒（網状金属材料にTiO₂を付加したもの）4を用いている。図5において、図4と同一符号は、同じ意味を示す。

【0042】実施例5

実施例3の図4の別の構造のものを図6に示す。図6は、紫外線ランプ5₋₁の表面に光電子放出材5₋₂を被覆して一体化し、その外周方向にその一部が光触媒でなる電極材4、荷電微粒子捕集としての金網状集じん電極6を用いている。図6において、図4と同一符号は、同じ

意味を示す。

【0043】実施例6

図2に示した構成の保管庫に下記試料空気を入れ、電場用電圧の印加及び紫外線照射を行い、保管庫内の微粒子濃度と非メタンH₂C濃度の測定を、また保管庫内にウェハを収納し、ウェハ表面の接触角の測定を行った。
導入試料空気； 半導体工場のクラス10000のクリーンルーム空気（非メタンH₂C濃度：1.2ppm）（クラスとは1ft³中の0.1μm以上の微粒子の個数）

保管庫大きさ； 80リットル

光電子放出材； 石英ガラス：薄膜状にAu（6nm）を被覆したもの。

光電子放出用電極材； SUS板上にTiO₂をゾルゲル法にて付加。

紫外線ランプ； 殺菌灯（254nm）

光電子放出材とTiO₂を付加した電極間の電場電圧； 50V/cm

荷電微粒子捕集材； SUS電極（600V/cm）

ウェハ； 5インチウェハ

微粒子濃度測定器； 光散乱式：パーティクルカウンタ（0.1μm以上）

非メタンH₂C濃度測定器； ガスクロマトグラフ

接触角測定器； 水滴接触角計

【0044】結果

1) 0.1μm以上の微粒子濃度を測定器で測定した。その結果を1ft³中の微粒子の個数（クラス）で表1に示す。なお、ブランクとして紫外線照射なし、光電子放出用電極への電圧の印加なしの場合の1時間放置後の保管庫内の微粒子濃度を調べたところ、初期濃度（入口濃度）に対して85%が認められた（測定された）。

【表1】

| 照射時間 | 微粒子濃度（クラス：個数/ft ³ ） | 非メタンH ₂ C濃度(ppm) |
|------|--------------------------------|-----------------------------|
| 30分 | <1 | ≤0.1 |
| 1時間 | <1 | <0.1 |
| 16時間 | <1 | <0.1 |

【0045】2) 非メタンH₂C濃度を測定器で測定し、その結果を表1に示す。なお、ブランクとして紫外線照射なし、光電子放出用電極への電圧の印加なしの場合、1時間放置後の保管庫内の非メタンH₂C濃度を調べたところ、1.0～1.1ppmであった。

3) 保管庫に収納したウェハ表面の接触角を測定し、その結果を図7に示す。図7はウェハの収納（保管）時間に対する接触角の値（角度）、本発明のもの—○—、比

較として試料空気そのまま暴露したもの—●—、本保管庫のUV点灯（有り）のみ（電場なし）のもの—△—、UV点灯なし、電場なしのものを—□—に示す。なお、用いた接触角を検出し得る角度（検出下限の接触角、θ、度）は、4～5度であり、図7中↓印は検出限界を示す。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果を奏す

る。

1) 光電子放出材に紫外線及び／又は放射線照射する気体の清浄において、光電子放出のための電場設定用電極材の少なくとも一部を光触媒とすることにより、

① 光電子放出(及びそれに続く粒子の荷電)による粒子状物質の除去と、光触媒によるガス状汚染物質の除去、すなわち粒子とガスの同時除去が1つの装置でできた。従来の光電子放出による粒子除去のための電場が、粒子に共存するガス状汚染物質の除去に利用でき、電場の設定が一石二鳥(2つの役目)をするようになった。紫外線又は放射線が有効利用された。

② 電場下で光触媒を用いることで、光触媒作用が加速された。

【0047】2) 先端産業の装置への利用においては被清浄空間中の粒子とガス状汚染物質が同時に効果的に処理され、処理気体は接触角が増加しないクラス1よりも清浄となった。すなわち、超清浄な空間が簡便に創出できた。

3) 光触媒によりH₂Cに共存する他のガス状汚染物質(有害ガス)、例えば酸性ガス、アルカリ性ガス、臭気性ガスも同時除去されるので、適用分野が広がった。

4) 従来、光電子放出材の長時間運転では、微粒子に共存するガス状汚染物質が光電子放出材へ付着し、劣化原因となっていたが、該ガス状汚染物質は除去されるので、本装置の長時間の耐久性の課題が解決された。

5) 前記よりコンパクトな粒子とガス状物質が同時処理できる清浄化装置となった。これより、実用性が向上した。利用分野が広がった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を半導体製造工場におけるエアークリーンの空気清浄に用いた構成図。

【図2】本発明をウェハ保管庫の空気清浄に用いた構成図。

【図3】本発明をウェハ保管庫の空気清浄に用いた構成図。

【図4】図3の汚染除去装置の拡大図。

【図5】図4の別の汚染除去装置の拡大図。

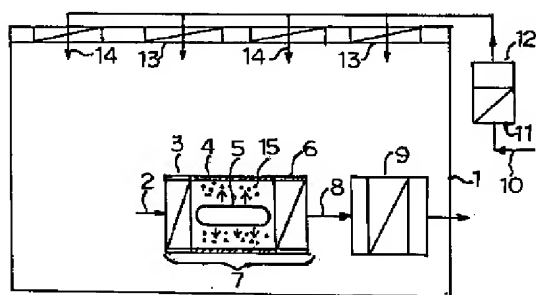
【図6】図4の別の汚染除去装置の拡大図。

【図7】保管時間(h)による接触角(度)の変化を示すグラフ。

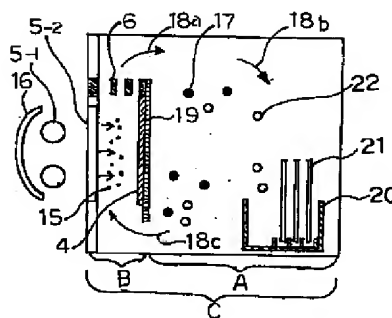
【符号の説明】

1: クリーンルーム、2: 空気、3: 粗フィルタ、4: 電場形成用電極材、5: 光電子放出材を被覆した紫外線ランプ、5₋₁: 紫外線ランプ、5₋₂: 光電子放出材、6: 荷電微粒子捕集材、7: 汚染除去装置、8: 清浄な空気、9: エアークリーニング装置、10: 外気、11: 粗フィルタ、12: 空気調和器、13: HEPAフィルタ、14: 空気、15: 光電子、16: 反射板、17: 微粒子、18: 空気の動き、19: 遮光材、20: ウェハキャリア、21: ウェハ、22: 有機性ガス、

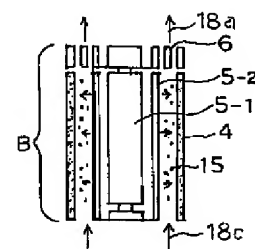
【図1】



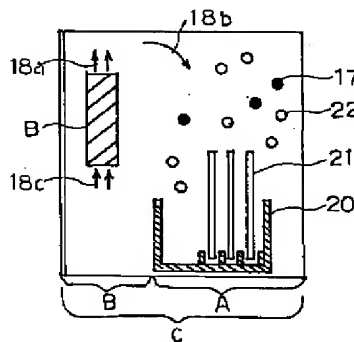
【図2】



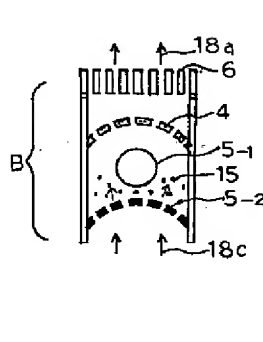
【図4】



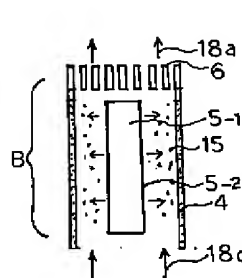
【図3】



【図5】



【図6】



【図7】

